

B4

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WtGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
9. MARZ 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTCHRIFT

Nr. 870 092

KLASSE 121 GRUPPE 16

D 5347 IV b / 12 i

---

Heinrich Meier-Ewert, Rheinfelden (Bad.)  
ist als Erfinder genannt worden

---

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

## Verfahren zum Stabilisieren von Percarbonaten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 22. Juni 1944 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 11. Juni 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 29. Januar 1953

Es ist bekannt, daß Percarbonate, z. B. Natriumpercarbonat, zu Zersetzungen und damit verbundenen Sauerstoffverlusten neigen und insbesondere unter dem Einfluß von Luft, z. B. beim Lagern und  
5 Versenden in Fässern, Säcken u. dgl., verhältnismäßig rascher Zersetzung anheimfallen. Hierbei wirkt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft zersetzungs-  
begünstigend. Weiterhin ist die Überführung der Percarbonate in Lösung stets mit mehr oder weniger  
10 großen Sauerstoffverlusten verbunden. Um der Zersetzung der Percarbonate beim Lagern und Sauerstoffverlusten beim Lösen, z. B. beim An-  
setzen von Bleich- oder Waschlaugen, entgegenzuwirken, werden Stabilisatoren zugesetzt. Als solche  
15 kommen u. a. Silicate der Erdalkalien, z. B. Magnesiumsilicat, in Betracht.

Es wurde gefunden, daß man Percarbonate, insbesondere Natriumpercarbonat, in besonders guter Weise stabilisieren kann, indem man als Stabilisatoren sog. Aerosole verwendet oder mitverwendet.  
20 Die Aerosole besitzen, wie gefunden wurde, eine sehr gute stabilisierende Wirkung auf Percarbonate in festem Zustand und auch in Lösungen. Besonders gute Wirkungen werden erzielt, wenn man die  
Aerosole in Gemeinschaft mit anderen Stabilisatoren für Percarbonat, z. B. den gebräuchlichen  
25 Magnesium-Silicat-Stabilisatoren anwendet.

Unter Aerosolen werden hochdisperse Stoffe verstanden, wie sie durch thermische Zersetzung flüchtiger Verbindungen von Metallen oder Metallo-  
30 iden, insbesondere Halogenverbindungen in dampfförmigem Zustand, in Gegenwart von oxydierend

bzw. hydrolysierend wirkenden Gasen oder Dämpfen in kolloidaler, sehr fein verteilter Form, z. B. in Form von Teilchen, erhalten werden, deren Größenordnung zwischen etwa 2 und  $10^{-4}$  liegen. Derartige Aerosole zeichnen sich durch bestimmte wertvolle Eigenschaften aus. Ein besonders wertvolles, für die Percarbonatstabilisierung vorzüglich geeignetes Aerosol erhält man z. B. durch Überführung von Siliciumhalogenid in Siliciumdioxid. Wenn man z. B. Siliciumtetrachlorid mit Wasserdampf in Gegenwart von Luft mit Hilfe von Schlitzbrennern verbrennt und das so gebildete Siliciumdioxid an Kühlflächen, z. B. gekühlten Walzen, niederschlägt, erhält man kolloidales, aus Siliciumdioxid bestehendes Aerosol, das sich durch außerordentliche Feinheit auszeichnet und sich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln farblos löst, wobei die Flüssigkeit immer mehr verdickt wird. Man kann z. B. auf diese Weise Schwefelsäure verfestigen oder Pasten oder Salben, z. B. vaselineähnliche Erzeugnisse, herstellen, alles Erscheinungen, die bei Anwendung von gefällttem (als Gel ausgeflocktem) Siliciumdioxid nicht auftreten.

Die Aerosole können bei der Herstellung des Percarbonats zugefügt oder dem trocknen Percarbonatpulver zugemischt werden oder auch Percarbonatlösungen einverleibt werden. Man kann z. B. derart verfahren, daß man bei der üblichen Herstellung von Percarbonat aus Soda und Wasserstoffsuperoxyd in die Ansatzlauge vor Zugabe der Soda und des Wasserstoffsuperoxyds etwa 0,5% an Aerosolen, bezogen auf den Gesamtansatz, einrührt und das Percarbonat in üblicher Weise ausfällt. Man kann z. B. auch derart vorgehen, daß man dem fertigen trocknen Percarbonatpulver Aerosol, z. B. in Mengen von etwa 1%, zumischt. In beiden Fällen erhält man Erzeugnisse von sehr guter Lagerfähigkeit. Durch kombinierte Anwendung von Aerosolen und anderer für das Stabilisieren von Percarbonaten geeigneter Stoffe, wie z. B. Magnesiumsilicat, kann man, wie bereits oben erwähnt, besonders haltbare Erzeugnisse erzielen. Zum Stabilisieren von Natriumpercarbonat genügen, wie vorstehende Beispiele zeigen, bereits geringe Mengen von Aerosolen. Bei Mitverwendung von anderen Stabilisatoren, z. B. von Magnesiumsilicat, können diese in üblichen Mengen angewendet werden.

Zwecks Herstellung der Aerosole kann man allgemein derart verfahren, daß geeignete Metalle oder Metalloide oder deren Verbindungen, insbesondere Halogenide, im dampfförmigen, nebel förmigen oder gasförmigen Zustand in Gegenwart von oxydierend bzw. hydrolysierend wirkenden Gasen oder Dämpfen durch Einwirkung höherer Temperaturen in feinverteilte Oxyde übergeführt und diese unter Erhaltung des feinverteilten Zustands gewonnen werden. Man kann z. B. derart verfahren, daß man die Metalle, Metalloide oder deren Verbindungen in Gegenwart der oxydierend bzw. hydrolysierend wirkenden Gase oder Dämpfe bei höheren Temperaturen zur Umsetzung bringt und die hierbei erhaltenen feinverteilten Oxyde auf Temperaturen von

etwa 200 bis 800°, vorteilhaft etwa 300 bis 500°, in strömenden gas- oder dampfförmigen Medien so lange erhitzt, bis die von der thermischen Zersetzung stammenden Beimengungen ganz oder weitgehend entfernt bzw. chemisch umgesetzt sind. Man kann z. B. auch derart vorgehen, daß man die bei der thermischen Umsetzung gebildeten Oxydteilchen noch in der Zersetzungszone an bewegten Flächen bei Temperaturen oberhalb des Taupunktes des vorhandenen Wassers oder vorhandener Salzsäure oder anderer leicht kondensierbarer dampfförmiger Reaktionsprodukte abscheidet und die abgeschiedenen Oxydteilchen durch Abstreifen vor dem nochmaligen Hindurchführen durch die Zersetzungszone schützt. Zur Durchführung des Umsetzungsvorganges kann man sich geeigneter Düsen oder Brenner od. dgl. bedienen. Bei Verwendung von Ausgangsstoffen, die normalerweise einen größeren Siedebereich aufweisen, empfiehlt es sich, dem Düsenbrenner od. dgl. nur solche Fraktionen der Ausgangsstoffe zuzuführen, die innerhalb beschränkter Siedegrenzen überdestillieren, vorzugsweise Fraktionen, welche innerhalb eines Bereichs von 50° und weniger übergehen. Die thermische Umsetzung wird vorteilhaft in Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen und/oder Dämpfen von Wasser oder wasserbildenden Stoffen durchgeführt. Hierbei kann man die entstehenden hochdispersen Oxyde gegebenenfalls in Wasser bzw. wasserhaltigen Flüssigkeiten aufnehmen. Die Zersetzung der Ausgangsstoffe, insbesondere von Halogeniden, vorzugsweise Chloriden, kann mit Vorteil auch durch Verbrennen in wasserstoffhaltigen Flammen durchgeführt werden. Hierbei werden zur Spaltung des Halogeniddampfes, z. B. Siliciumhalogeniddampfes, mit Vorteil solche wasserstoffhaltigen Gase benutzt, die frei sind von ungesättigten Verbindungen, wie Acetylen, Olefinen u. dgl. Zur Erzeugung von Kieselsäureaerosol kann man z. B. derart verfahren, daß man mit Siliciumhalogeniddampf beladene brennbare Gase gegebenenfalls zusammen mit anderen nichtbrennbaren Gasen verwendet, wobei die Beladung des Traggases mit Siliciumhalogenid zweckmäßig unter etwa 2500 g, vorzugsweise unter 2000 g, z. B. bei etwa 1000 g/cbm Traggas gehalten wird. Zwecks Herstellung von Kieselsäureaerosolen durch Spaltung von Siliciumhalogeniden in wasserstoffhaltigen Flammen wird vorteilhaft Siliciumhalogenid verwendet, das weniger als 1%, vorzugsweise weniger als 0,1% Titan und/oder Aluminium enthält. Bei der Herstellung von Kieselsäureaerosol in Loch- oder Schlitzbrennern hat sich gezeigt, daß die Teilchengröße insofern von dem Sauerstoffgehalt der Flamme abhängt, als die Aktivität des gebildeten Siliciumdioxids mit steigendem Sauerstoffgehalt abnimmt. Kieselsäureaerosol, das aus Siliciumtetrachloriddampf zusammen mit Luft und Wasserstoff in Lochbrennern von 1,5 mm Bohrung und Abscheiden an gekühlten Walzen oberhalb des Taupunktes der Salzsäure gewonnen wurde, zeigte z. B. bei Verwendung eines Gemisches von 165 Teilen Wasserstoff, 59 Teilen Stickstoff und 15 Teilen Sauerstoff eine Teilchen-

größe von  $4\mu$ , während bei Verwendung eines Gemisches von 165 Teilen Wasserstoff mit 51 Teilen Stickstoff und 23 Teilen Sauerstoff die Teilchengröße  $10\mu$  betrug. Man hat es infolgedessen in der Hand, durch Variation des Sauerstoffgehalts der Flamme die Teilchengröße und damit die Aktivität des Kieselsäureaerosols in gewünschter Weise zu beeinflussen.

Außer Kieselsäureaerosol hat sich u. a. auch Titanoxydaerosol zum Stabilisieren von Percarbonaten gut bewährt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Stabilisieren von Percarbonaten, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabi-

lisierungsmittel Aerosole verwendet werden, wie sie durch thermische Zersetzung von Metallen, Metalloiden oder Verbindungen solcher, vorzugsweise Halogeniden, in gasförmigem, dampfförmigem oder nebelförmigem Zustand in Gegenwart von oxydierend bzw. hydrolysierend wirkenden Gasen oder Dämpfen in feinstverteilter Form, z. B. in Teilchengrößen zwischen etwa 2 und  $10\mu$ , erhalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kieselsäureaerosol.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerosole zusammen mit anderen Stabilisierungsmitteln für Percarbonat, z. B. Magnesiumsilicat, verwendet werden.